

# Bachelard

## La classification des éléments d'après Mendéléeff

*Ce texte de Gaston Bachelard constitue le cinquième chapitre de son livre, Le pluralisme cohérent de la chimie moderne (Paris, Librairie Vrin, 1932). Nous remercions vivement M<sup>me</sup> Suzanne Bachelard d'avoir accepté qu'il soit reproduit dans les Cahiers pour l'Analyse.*

C'est bien un problème de classification synthétique qu'envisage Mendéléeff. Avant d'exposer sa loi périodique des éléments, il constate que « la somme des notions que nous possédons sur les transformations propres aux corps simples est insuffisante pour permettre d'apprécier la similitude des éléments <sup>1</sup> ». Il faut, en effet, trouver, pour classer scientifiquement, un ensemble bien convergent de propriétés similaires.

Mais d'abord cette notion de similitude est-elle nettement précisée, n'implique-t-elle pas certains postulats d'ordre véritablement métaphysique ?

Nous n'avons évidemment qu'un moyen de classer les éléments; c'est de rapprocher les corps qui ont des propriétés semblables. Mais une difficulté se présente immédiatement : nous nous rendons compte rapidement que les propriétés ne sont pas toutes au même niveau phénoménologique. Il nous faudrait donc un critère pour déterminer l'ordre des apparences. Nous en arrivons toujours à postuler une essence sans pouvoir apprécier le lien ou la fonction qui unirait le caractère que nous retenons comme essentiel et les multiples propriétés qui le manifestent. Bref, nous ne savons pas si nous nous confions, lors de nos classements, à des fonctions de fonctions, à des apparences lointaines et indirectes ou si, au contraire, nous tenons bien la variable indépendante et primordiale.

Resterait donc la ressource d'une classification par une propriété unique, bien spécifiée. Mais immédiatement apparaît le caractère uniquement pragmatique d'une telle classification, car en fait, si l'on s'adresse à des propriétés isolées, différentes, les classifications obtenues ne sont pas homographiques. Comme Mendéléeff l'indique lui-même, « le lithium et le

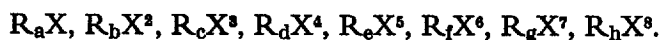
1. Mendéléeff, *Principes de chimie*, trad., t. II, p. 436.

baryum ont plusieurs propriétés analogues à celles du sodium ou du potassium; sous d'autres rapports ils se rapprochent du magnésium ou du calcium ». D'une manière plus générale, Baumé avait déjà fait la remarque que les tables d'affinité par voie humide et par voie sèche ne correspondaient pas parfaitement.

C'est précisément pour échapper à cette diversité ordinale des qualités que Mendéléeff propose d'avoir recours à des caractères quantitatifs. Nous pouvons classer les arguments de Mendéléeff en deux groupes. Le premier groupe d'arguments se réfère aux propriétés physiques de cristallisation. Le deuxième groupe réunit des observations plus proprement chimiques. Bornons-nous à ces observations.

En fait, les types de combinaisons paraissent établir, entre les éléments, une parenté plus solide que les types de cristallisation. Aussi bien, c'est le caractère défini de ces combinaisons qui a conduit, comme on le sait, à postuler l'atome. Les lois de Proust et de Dalton peuvent donc fournir des arguments en faveur d'un classement intrinsèque, non plus physique comme l'isomorphisme, mais spécifiquement chimique.

Mendéléeff dans son exposé commence à se référer aux combinaisons des différents éléments avec un élément monovalent. Il distingue ainsi huit types de combinaisons. Si X est l'élément nonvalent classificateur, les éléments R; à classer devront fournir les combinaisons suivantes :



Les valences considérées chimiquement, sans le secours des propriétés électriques, paraissent s'estomper en se multipliant, de sorte que le principe de classification s'obscurcit de plus en plus à l'égard des corps aux valences nombreuses. Mendéléeff, dans sa sixième édition, retrace la progressive découverte de combinaisons où s'échangent des valences de plus en plus nombreuses<sup>1</sup>. « Il n'y a pas longtemps encore, à l'époque de Gerhardt, on admettait trois types seulement : RX, RX<sup>2</sup>, et RX<sup>3</sup>. Plus tard sous l'influence des recherches de Kuper, Kékulé, Boutleroff et d'autres, on ajoute un quatrième type RX<sup>4</sup>, principalement pour généraliser les composés du carbone. Beaucoup d'autres se contentent même jusqu'à présent de ces quatre types en faisant dériver les types supérieurs, par exemple RX<sup>5</sup> de RX<sup>3</sup> comme par exemple POCl<sup>3</sup> de PCl<sup>3</sup> (l'oxygène serait dans ce cas lié avec le chlore — comme dans HOCl — et avec le phosphore. » Ainsi vers le centre de la série on ferait appel à un autre procédé de soudure, première tendance à fixer une région moyenne, centre d'une symétrie plus ou moins parfaite. Mendéléeff n'obéit pas à cette intuition. « Actuellement, continue-t-il, on voit nettement que les types RX, RX<sup>2</sup>, RX<sup>3</sup> et RX<sup>4</sup> sont insuffisants pour comprendre toutes les variétés des phénomènes, surtout depuis que Wurtz a démontré que PCl<sup>5</sup> n'est pas une combinaison

1. Mendéléeff, *loc. cit.*, t. II, p. 453.

de molécules  $\text{PCl}^3 + \text{Cl}^2$  (bien qu'il puisse leur donner naissance par décomposition) mais qu'il existe bien à l'état de molécule indépendante pouvant se transformer intégralement en vapeur au même titre que  $\text{PF}^5$  ou  $\text{SiF}^4$ . »

La référence aux combinaisons oxygénées conduit Mendéléeff aux mêmes conclusions. Le chiffre huit y joue un rôle encore plus apparent. « Les hydrates acides (par exemple  $\text{HClO}^4$ ,  $\text{H}^2\text{SO}^4$ ,  $\text{H}^3\text{PO}^4$ ) et les sels renfermant un atome d'élément ne contiennent dans leurs termes supérieurs jamais plus de quatre atomes d'oxygène » soit huit valences <sup>1</sup>.

Enfin, en rapprochant les composés oxygénés et hydrogénés d'un même corps, Mendéléeff arrive à une confirmation de sa thèse. Mais cette confirmation, phénoménologiquement parlant, n'a pas de racines expérimentales visibles. « L'azote se combine avec une plus grande quantité d'oxygène :  $\text{Az}^2\text{O}^5$ , mais en revanche, il ne fixe plus qu'une faible quantité d'hydrogène dans  $\text{AzH}^3$ . Comme toujours, la somme des équivalents d'oxygène et d'hydrogène combinés à un atome d'élément est égale à huit. Il en est de même pour les autres éléments placés dans les mêmes conditions. Ainsi le soufre forme  $\text{SO}^3$ ; il s'y trouve, pour un atome de soufre, 6 équivalents d'oxygène et dans  $\text{SH}^2$  deux équivalents d'hydrogène, au total 8 équivalents. Telle est encore la proportion dans  $\text{Cl}^2\text{O}^7$  et  $\text{ClH}$ . Par leur généralité et leur simplicité, ces rapports montrent que la propriété qu'ont les éléments de se combiner à d'autres éléments, aussi différents que l'oxygène et l'hydrogène, est soumise à une loi unique et générale <sup>2</sup>. »

Il faut bien comprendre que dans cette inférence complexe qui s'appuie à la fois sur les composés oxygénés et les composés hydrogénés, on se confie à une sorte d'idéal dialectique qui permet de compléter l'une par l'autre les lois de l'oxydation et de l'hydrogénation. Mais nulle intuition ne vient soutenir et expliquer, dans le travail de Mendéléeff, le fait que la somme des équivalents d'oxygène et d'hydrogène dans des corps différents est égale à huit.

Nous touchons donc à la naissance expérimentale de la notion d'*octave chimique* qui devait par la suite jouer un rôle si important. Il ne s'agit d'ailleurs pas d'un classement pragmatique ou mnémotechnique. Du fait que plusieurs propriétés chimiques coopèrent pour solidariser l'octave, on est en droit de parler du réalisme de cette notion. On peut donc désormais espérer trouver des fondements de l'octave en dehors du premier classement, appuyé sur la phénoménologie des combinaisons chimiques. En fait, on a connu une octave avant son intégration dans l'ensemble des octaves. C'est le signe que l'harmonie de Mendéléeff ne procède pas d'une vue *a priori* mais bien d'une longue méditation des faits du laboratoire.

Mendéléeff va même jusqu'à taxer d'analogie les principes de classification fondés sur les rapports même pondéraux, que soutiennent les corps en com-

1. Mendéléeff, *loc. cit.*, t. II, p. 456.

2. Mendéléeff, *loc. cit.*, t. II, p. 457.

binaison. Autrement dit, bien que les combinaisons de ces corps obéissent à des lois pondérales, Mendéléeff préfère s'appuyer directement sur les poids atomiques eux-mêmes. Il est de fait que le système des poids atomiques représente le résumé à la fois le plus large et le plus succinct des combinaisons. C'est au fond le système des plus petits multiples communs des facteurs de combinaison.

Mendéléeff s'adresse donc pour avoir une classification sûrement complète et clairement suffisante aux poids atomiques des éléments. « Il résulte de toutes les notions précises que l'on possède sur les phénomènes de la nature que toutes les propriétés d'une substance dépendent justement de la masse. » Il y a là une affirmation qui réclamerait examen. La preuve qu'apporte immédiatement Mendéléeff ne laisse pas d'être obscure. Cette interdépendance de toutes les propriétés et du poids serait assurée « parce que, ajoutait-il, toutes, elles sont fonction des mêmes conditions ou des mêmes forces qui déterminent le poids du corps : or, ce dernier est directement proportionnel à la masse de la substance <sup>1</sup>. » Ainsi le poids — phénomène privilégié — expliquerait tout.

Il en ressort immédiatement la nécessité de ranger les éléments d'après la grandeur de leur poids atomique. Mais ce qu'il y a d'étonnant, c'est que le classement par octave dont nous avons vu le sens de phénoménologie combinatoire va maintenant s'insérer sans grande peine dans le classement général. Il semble que les deux principes de classification s'accordent d'emblée mais rien ne permet de dire, comme on le fait parfois, que l'idée d'octave ait surgi au moment où Mendéléeff a dressé la liste complète des éléments. Au contraire l'idée de famille d'éléments était depuis longtemps familière aux chimistes. Cependant ce qui va apparaître comme vraiment nouveau, c'est que les diverses octaves se correspondent et que de l'une à l'autre les propriétés les plus variées se répètent. C'est cette correspondance qui fait l'intérêt de la loi périodique que Mendéléeff exprime ainsi : « Les propriétés des corps simples, comme les formes et les propriétés des combinaisons, sont une fonction périodique de la grandeur du poids atomique. » Cette loi qui devait avoir un si grand destin fut énoncée en 1869.

Quand on suit les explications de Mendéléeff, on s'aperçoit bien qu'il est guidé en établissant son tableau par les divers degrés d'oxydation. En dessous des colonnes figurent d'ailleurs les types d'oxydes dont nous avons parlé plus haut. Il y a huit formes d'oxydes; c'est pourquoi il y a huit groupes d'éléments. L'oxydation, si importante dans la chimie lavoisienne, détermine donc de véritables facteurs de rappel qui ramènent les éléments dans leur famille particulière.

Il semble d'ailleurs que l'audace de Mendéléeff ait été aidée par la confiance qu'il avait d'être en face d'un jeu discontinu et par conséquent fini de combinaisons. C'est pourquoi il formule une objection préalable contre tout

1. Mendéléeff, *loc. cit.*, t. II, p. 461.

emploi de représentation par courbes <sup>1</sup>. « La loi périodique réelle ne correspond pas à la modification progressive du poids atomique; elle n'exprime pas en un mot une fonction continue. Étant une loi chimique, qui a pour point de départ la notion des atomes et des molécules se combinant en proportions multiples, c'est-à-dire d'une manière interrompue et non continue, elle s'appuie avant tout sur les formes des combinaisons; or, ces formes sont peu nombreuses, elles sont arithmétiquement simples et se répètent sans présenter des transitions ininterrompues; c'est pourquoi chaque période ne renferme qu'un nombre défini de termes. Il est impossible qu'entre Mg qui donne  $MgCl^2$  et Al qui donne  $AlCl^3$  il existe un élément intermédiaire; il y a nécessairement une solution de continuité, d'après la loi des proportions multiples.

La loi périodique ne doit donc pas être exprimée à l'aide de figures géométriques qui supposent toujours la continuité, mais par un procédé semblable à celui que l'on emploie dans la théorie des nombres. »

Ainsi le problème de la divisibilité de la matière rejoindrait le problème de la divisibilité des nombres entiers et ce serait la théorie des congruences qui fournirait la mathématique la mieux adaptée à la Chimie. On a cependant cherché une même formule plus susceptible de solidariser l'ensemble des poids atomiques. La matrice proposée par Mendéléeff trouverait ainsi son résumé algébrique et entrerait peut-être plus facilement dans la voie du calcul. Mendéléeff rappelle lui-même les travaux de E. J. Mills (1886). Par la fonction :

$$A = 15n - 15 \times \overline{0,9375}t$$

Mills « tâche d'exprimer toutes les valeurs des poids atomiques en faisant varier  $n$  et  $t$  comme des nombres entiers. Par exemple, pour l'oxygène  $n = 2$ ;  $t = 1$ , de là  $A = 15,94$ ; pour l'antimoine  $n = 7$ ,  $t = 1$ , de là  $A = 120$  et ainsi de suite;  $n$  varie de 1 à 16 et  $t$  de 0 à 59 <sup>2</sup> ». Il est effectivement frappant que le simple jeu de deux nombres entiers permette de résumer un ensemble aussi grand de données qui, prises avec les décimales habituelles, apparaissent de prime abord comme entièrement empiriques. Il y a là une première trace de représentation conforme, au sens mathématique du terme, allant du domaine chimique au domaine arithmétique. Après une telle représentation, on était en droit d'espérer la rationalisation complète du problème,

D'ailleurs comme le remarque immédiatement Mendéléeff, c'est par des *fonctions trigonométriques* « qu'il est le plus rationnel de chercher à exprimer la dépendance entre les propriétés des corps simples et leurs poids atomiques, parce que cette dépendance est périodique comme les fonctions des lignes trigonométriques » et il rappelle les travaux de Rydberg (1885).

1. Mendéléeff, *loc. cit.*, t. II, p. 466.

2. Mendéléeff, *loc. cit.*, t. II, p. 468.

Cependant, comme pour la représentation par courbes, la représentation par fonctions trigonométriques ne rend pas compte du caractère discontinu de la stœchiométrie, et c'est ce caractère qui est le côté le plus important de la question.

En 1888, Tchitchérine présenta une formule qui ne résumait que les poids atomiques des métaux alcalins mais qui avait cet avantage sur celle de Mills qu'elle ne contenait qu'un paramètre. Pour commenter sa formule « Tchitchérine recourt à la formation des atomes aux dépens d'une matière primitive, il envisage le rapport de la masse centrale à la masse périphérique et, en se basant sur des principes de mécanique, il déduit beaucoup de propriétés de l'action mutuelle des parties internes et périphériques de chaque atome. » L'idée d'un rapport entre un noyau et une couche périphérique apparaît comme susceptible de rendre compte d'une périodicité chimique qui serait ainsi fonction d'un certain ordre de spatialisation. Mais l'heure d'une telle construction n'est pas encore venue et Mendéléeff formule l'objection suivante contre l'intuition si suggestive de Tchitchérine : « Cette tentative présente beaucoup de rapprochements intéressants, mais elle admet l'hypothèse de la formation de tous les éléments aux dépens d'une seule et même substance, hypothèse qui n'a actuellement aucun appui réel ou théorique <sup>1</sup>. »

En fait, il pouvait sembler difficile que les phénomènes chimiques étonnamment diversifiés pussent aider à la découverte d'une matière primitive, connue elle-même chimiquement. Il a fallu l'uniformité électrique pour fonder solidement une loi  $x$  de constitution similaire à la loi de Proust.

Mendéléeff essaie ensuite de pénétrer la cause profonde de la périodicité qualitative des éléments. Mais cette périodicité est d'abord fonction d'une ordination préliminaire. C'est là un fait d'une grande généralité sur lequel nous devons attirer l'attention. Prenons pour cela l'exemple d'un mouvement pendulaire; on étudie son élongation en fonction du temps, et ainsi, d'une manière extrêmement naturelle, on appuie l'étude du mouvement sur un axe au développement uniforme.

Quand il va s'agir de constituer la période chimique nous ne trouverons au contraire comme base que les valences qui ne procèdent que par valeurs entières. On sentira alors tôt ou tard le besoin de trouver un lien continu qui réunirait ces valences. « Expliquer et exprimer la loi périodique, c'est saisir ce qu'est la masse et la gravitation. Je crois que cela est encore prématuré <sup>2</sup>. Il est probable, conclut-il, que cette loi réside dans les principes fondamentaux de la mécanique interne des atomes et des molécules. » Ainsi il semble bien qu'à certains moments de sa construction, Mendéléeff se soit rendu compte que la masse est déjà un *effet* et qu'il ne suffisait pas de prendre le poids atomique comme motif de première ordination, mais qu'une variable plus cachée jouerait un jour ce rôle naturel.

1. Mendéléeff, *loc. cit.*, t. II, p. 469.

2. Mendéléeff, *loc. cit.*, t. II, p. 470.

Les essais de comparaison des diverses périodes ont été très nombreux. On a cherché surtout à pénétrer la raison de leur proportionnalité. Ainsi « après l'établissement de la loi périodique, Rydberg a remarqué la variation périodique des différences entre les poids atomiques de deux éléments voisins et sa relation avec l'atomicité. A. Bazaroff (1887) a étudié la même question en prenant non pas les différences arithmétiques des éléments voisins et analogues, mais le rapport de leurs poids atomiques; cet auteur a remarqué qu'à mesure que les poids atomiques s'accroissent, ce rapport augmentait et diminuait alternativement <sup>1</sup>. »

Est-il besoin d'ajouter que Mendéléeff a eu dès le premier jour la plus absolue confiance en la *réalité* de la loi qu'il avait découverte? Il ne s'agit pas pour lui d'un simple principe de classement, d'une apparence vague qui doit céder la place quand des recherches positives deviennent possibles. C'est pourquoi nous ne pouvons souscrire à l'opinion d'Ostwald <sup>2</sup>. « On vit en même temps, dit Ostwald en parlant de la table de Mendéléeff, qu'il s'agissait moins d'une loi exacte pouvant être exprimée sous une forme déterminée, que d'une règle approchée qui, en raison d'une certaine indétermination, est assez comparable aux classifications de l'histoire naturelle. » Au contraire, pour Mendéléeff, ce qu'il y avait encore d'incertain, de flottant dans l'ordination des corps devait s'éliminer par le progrès des connaissances. La loi plus ou moins approximativement connue préluait à une loi exacte. Autrement dit, ce n'est pas la loi qui aberrer mais la connaissance que nous en avons. « Les lois naturelles, dit-il nettement, ne souffrent pas d'exception » et c'est une *loi de la nature* qu'il a mise en évidence; il s'appuiera sur cette loi avec sécurité pour prédire l'existence de corps nouveaux, mieux pour prévoir leurs propriétés. « Ni de Chancourtois, auquel les Français attribuent la priorité de la découverte de la loi périodique, ni Newlands que citent les Anglais, ni L. Meyer, considéré par les Allemands comme fondateur de la loi périodique, ne se sont hasardés à prédire les *propriétés* des corps non encore découverts, n'ont cherché à modifier les poids atomiques adoptés (*pour les plier au système*) et en général à considérer la loi périodique comme une nouvelle loi de la matière reposant sur des bases solides et pouvant embrasser des faits non encore généralisés, comme je l'ai fait dès le début <sup>3</sup>. »

1. Mendéléeff, *loc. cit.*, t. II, p. 475.

2. Ostwald, *loc. cit.*, p. 69.

3. Mendéléeff, *loc. cit.*, t. II, p. 428.